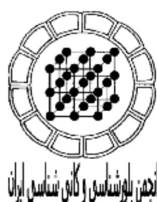
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و چهارم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۵، از صفحهٔ ۴۷۳ تا ۴۷۸



تهیه و ساختار بلوری N' – (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدین)-۴-متیل بنزن سولفوهیدرازید

شهرزاد محسنی[۱]، پریا بازیاری[۲]، معصومه طباطبایی[۲*]، میترا قاسم زاده[۳]، برنارد نایمولر[۴]

۱- گروه محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد

۲- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

۳- مرکز پژوهش‌های شیمی و مهندسی شیمی ایران، صندوق ۱۸۶- ۱۴۳۳۵

۴- گروه شیمی دانشگاه هامبورگ آلمان

(دریافت مقاله: ۹۴/۸/۲۵، نسخه نهایی: ۹۴/۱۰/۷)

چکیده: N' – (۲-هیدروکسی-۳- متوکسی بنزیلیدین)-۴- متیل بنزن سولفوهیدرازید (۱) با واکنش پاراتولوئن سولفونیل هیدرازید و ۲- هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید (نسبت مولی ۱:۱) در اتانول با گرمادهی به‌دست آمدند. ساختار ترکیب به روش بلورشناسی پرتو X اندازه‌گیری شد. اطلاعات بلوری برای ۱ در 100 K- به شرح زیرند. گروه فضایی ترکیب C_2/c با a = 15.807(1)Å, b = 10.457(1)Å , c = 20.779(1)Å, β = 109.68(1)º و مقدار نهایی R برای ۳۱۵۵ بازتابش‌های مستقل برابر ۰٫۰۵۷۴ است. پیوند هیدروژنی از نوع N -H …O موجب تشکیل زنجیره‌ی نامحدودی از مولکول‌ها در راستای [010] شده است.

واژه‌های کلیدی: *سولفونامید شیف باز؛ پاراتولوئن سولفونیل هیدرازید؛ ساختار بلوری.*

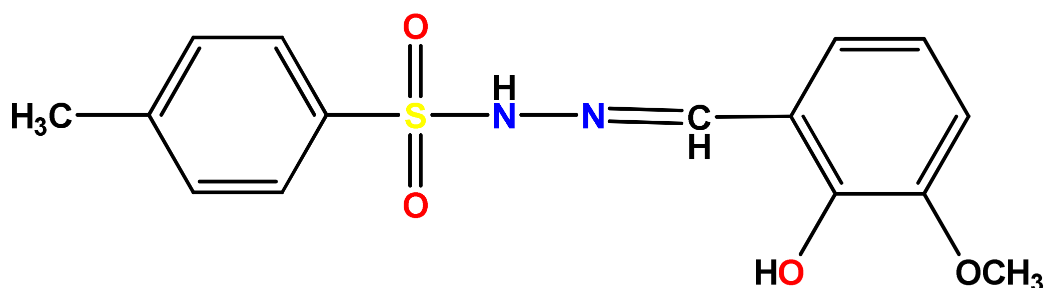
مقدمه

سولفونامیدها دسته‌ی مهمی از ترکیبات در پزشکی و شیمی با چندین کاربرد بیولوژیکی را تشکیل می‌دهند. در میان ترکیب‌های داروشناسی شناخته شده، داروهای سولفونامید اولین بار برای درمان و پیشگیری عفونت باکتری‌ها در انسان استفاده شده است [۱]. سولفونامیدها دامنه‌ی گسترده‌ای از خواص دارویی را از خود نشان می‌دهند که از جمله می‌توان به خواص ضد میکروبی، آنتی‌بیوتیکی، ضد تشنج، کنترل دیابت و نقرس، ضد ویروس ایدز اشاره کرد [۳،۲]. سولفونامیدهای دارای اتم‌های مختلف مورد استفاده در شیمی کوئوردیناسیون (به عنوان لیگاند) هستند [۴-۶] و باز شیف سولفونامید به عنوان لیگاند برای سنتز کمپلکس‌های فلزی مهم هستند. این لیگاندها می‌توانند به عنوان عوامل کیلیت‌دهنده در استخراج و جداسازی فلز در محلول مورد استفاده قرار گیرند [۷]. تهیه و ساختار تعداد زیادی از کمپلکس‌های عناصر واسطه با لیگاندهای باز شیف در مقالات مختلف گزارش شده است [۸-۱۰]. در راستای پژوهش‌های انجام شده توسط گروه ما در زمینه‌ی همنهشتی ترکیبات سولفونامید [۱۱-۱۳] و یا لیگاندهای باز شیف [۱۴-۱۶]، در این پژوهش، تهیه و ساختار بلوری یک لیگاند جدید باز شیف سولفونامید مشتق از پاراتولوئن سولفونیل هیدرازید گزارش می‌شود. ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است.

بخش تجربی

کلیه مواد مورد استفاده با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون هیچ خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های IR به‌وسیله‌ی طیف‌سنج (IR) مدل shimadzu (470) در گستره‌ی (cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰) با استفاده از قرص KBr ثبت شده‌اند.

*نویسنده مسئول، تلفن: ۹۸۳۵۳۸۲۲۳۳۱۳+ ، نمابر: ۰۳۵۳۸۲۲۳۳۱۳، پست الکترونیک: tabatabaee@iauyazd.ac.ir



شکل ۱ ساختار شیمیایی N' – (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدین)-۴-متیل بنزن سولفوهیدرازید

طرز تهیه N' – (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدین)-۴-متیل بنزن سولفوهیدرازید

پارا تولوئن سولفونیل هیدرازید بنابر دستور کار تهیه شد [۱۷]. ۰٫۹۴۴ g (۴ mmol) در ۳۰ mL اتانول حل شد. ۰٫۶۰۸g (۴ mmol) - هیدروکسی ۳-متوکسی بنزالدهید به آن اضافه شد. واکنش با HCl غلیظ اسیدی (۳ قطره) و برای مدت ۸ ساعت در دمای ۷۰ °C بازتابش شد. رسوب واکنش را جدا کرده و با اتانول شستشو داده شد و در متانول کریستالی شد.

تعیین ساختار بلوری به‌روش پرتو X

ساختار بلوری بوسیله‌ی پراش تابش تک پرتویی X مدل Stoe IPDS-II تعیین شد. از برنامه‌های SHELXS97 [۱۸] و SHELXL97 [۱۹] برای تعیین ساختار استفاده شد.

بحث و برداشت

بررسی داده‌های طیفی

در طیف IR ترکیب نوار جذبی $۳۴۰۰\ cm^{-1}$ مربوط به υ(N-H)، نوار جذبی $۱۰۳۹cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن S=O سولفونامید، نوار جذبی $۱۰۱۵cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن S=O سولفونامید، نوار جذبی $۱۳۵۰cm^{-1}$ مربوط به υ (C-N) و نوار جذبی $۱۶۳۳cm^{-1}$ مربوط به υ (C=C) است.

بررسی داده‌های بلورنگاری

بررسی تک بلورها نشان می‌دهد که ترکیب در آن‌ها به‌صورت بلورهای صفحه‌ای سفید و در سیستم تک‌نوری با گروه فضایی $C/_2c$ متبلور می‌شوند که هر سلول از ۸ واحد تشکیل شده است. داده‌های بلوری تک بلور ترکیب در جدول۱ و برخی از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی در جدول ۲ درج شده‌اند. ساختار مولکولی ترکیب در شکل ۲ نشان داده شده است.

چنانکه در شکل مشاهده می‌شود یک مولکول متانول در کنار ترکیب قرار دارد که در اصل با توجه به فرمول ترکیب، به ازای هر مولکول ترکیب ۱ فقط ۰٫۲۵ مولکول متانول وجود دارد (یک مولکول متانول به همراه چهار مولکول ترکیب متبلور شده است). طول پیوندهای S—O برای S1—O1 =۱٫۴۲۷(۳) Å و S1—O2 = ۱٫۴۱۸(۳) Å، و پیوند S—N d(S1—N1) = 1.659(3) Å با مقادیر گزارش شده در ترکیبات مشابه همخوانی دارد [۲۰ و ۲۱].

پیوند هیدروژنی متوسط بین گروه NH از یک مولکول با OH از مولکول مجاور (N-H...O) وجود دارد (d(N1-H1...O4a) = 298.7(4) Å) که باعث تشکیل زنجیره نامحدود و گسترش ساختار در یک بعد [010] شده است (شکل ۳).

ساختار مولکولی بوسیله تعدادی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی از نوع C–H···O

(d(C3–H31···O3) = 3.227(5) Å,

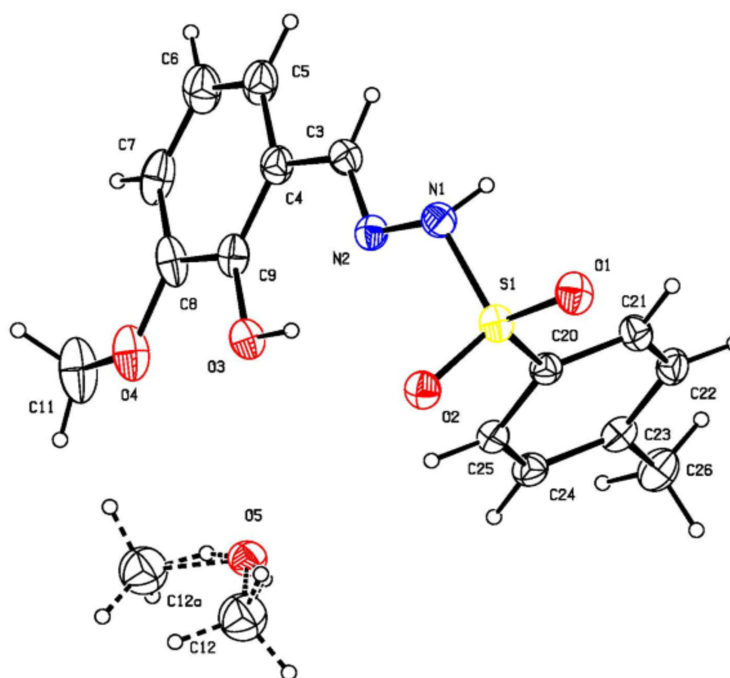
d(C11–H113···O1) = 3.254(5) Å,

d(C25–H51···O2) = 2.906(4)) و برهمکنش C–H···π پایدار شده است (شکل ۴). حلقه‌های اصلی ترکیب شامل حلقه‌ی A با اتم‌های C4 تا C9 و حلقه‌ی B با اتم‌های C20/C21/C22/C23/C24/C26 است که برهمکنش بین مولکولی C–H···π شامل یک اتم هیدروژن از CH– حلقه معطر از یک مولکول با حلقه‌ی معطر مولکول کناری (d(C7–H71···Cg2) = 2.95 Å) است که Cg2 مرکز حلقه B و زاویه‌ی دو وجهی بین دو حلقه A/B حدود ۱۰۸ ° است. اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با کد ۱۰۵۸۸۹۸ www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) ثبت شده است.

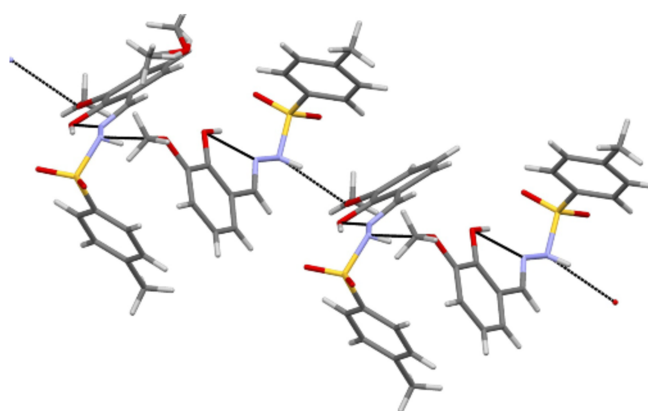
جدول ۱ داده‌های بلورنگاری ترکیب **۱**.

فرمول	$C_{15}H_{16}N_2O_4S$. $0.25CH_3OH$
وزن فرمولی (گرم بر مول)	۳۲۸/۳۷
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	۰/۳۶×۰/۰۸×۰/۰۴۶
سیستم بلوری	منوکلنیک (تک میل)
گروه فضایی	$C/_2c$
a (Å)	۷/۸۳۴۷(۸)
b (Å)	۱۴/۶۰۰۱(۱۶)
c (Å)	۲۷/۵۰۷(۳)
اندازه زاویه (°)	۱۰۹/۶۸(۱)
حجم سلول واحد($Å^3$)	۳۲۳۴/۰(۴)
تعداد ملکول در سلول واحد	۸
چگالی (g/cm^3)	۱/۳۴۹
دما(کلوین)	۱۰۰
مقادیر h, k, l	$-19\leq h\leq 19, -12\leq k\leq 12, -25\leq l\leq 25$
R_1	۰/۰۵۷۴
WR_2	۰/۱۳۹۲
R_{int}	۰/۱۴۹۱
تعداد پارامترها	۲۱۹
تعداد بازتاب‌های کل	۲۲۳۲۶

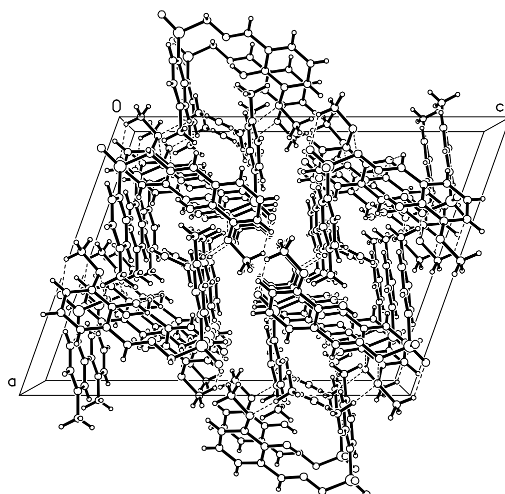
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0744 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0)+2 \cdot F_c^2]/3$



شکل ۲ ساختار مولکولی ترکیب.



شکل ۳ پیوندهای هیدروژنی نوع N -H…O (خطوط نقطه چین) در ترکیب **۱** که باعث تشکیل زنجیره در راستای [010] شده است.



شکل ۴ نمایش انباشتگی سلول واحد ترکیب ۱.

جدول ۲ تعدادی از طول پیوند (Å) و زاویه پیوند (°) در ترکیب ۱.

طول پیوند *(Å)*		**زاویه پیوند** *(°)*	
N1-N2	۱٫۳۸۱(۴)	O2- S1- O1	۱۲۰٫۸۵(۱۶)
N1-H1	۰٫۸۲(۵)	O2- S1-N1	۱۰۶٫۸۷(۱۶)
N2-C3	۱٫۲۸۳(۵)	O1-S1-N1	۱۰۴٫۱۰(۱۷)
S1-O2	۱٫۴۱۸(۳)	O2-S1-C20	۱۰۷٫۸۳(۱۶)
S1-O1	۱٫۴۲۷(۳)	O1-S1-C20	۱۱۰٫۲۰(۱۷)
S1-N1	۱٫۶۵۹(۳)	N1-S1-C20	۱۰۵٫۹۶(۱۷)
S1 -C20	۱٫۷۵۸(۴)	C9-O3-H2	۱۱۱(۳)

قدردانی

این پژوهش بوسیله دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد وابسته به طرح پژوهشی با عنوان "سنتز و شناسایی لیگاندهای سولفونامید و بررسی خواص ضد میکروبی آن‌ها" حمایت شده است.

مراجع

[1] Berredjem M., Bouasla R., Aouf N.-E., Barbey C., *"Crystal Structure of 4-phenyl-piperazine-1-sulfonamide. X-ray Structure Analysis Online"*, 26 (2010) 13-14.

[2] Supuran C. T., Scozzafava A., Menabuoni L., Mincione F., Briganti F., Mincione G., *"Synthesis and antiglaucoma propertis of metal complexes of p-flurobenolamid"*, Metal-Based Drugs 6 (1999) 67-73.

[3] Kremer E., Facchin G., Estévez E., Alborés P., Baran E. J., Ellena J., Torre M. H., *"Copper complexes with heterocyclic sulfonamides: Synthesis, spectroscopic characterization, microbiological and SOD-like activities: Crystal structure of $[Cu(sulfisoxazole)_2(H_2O)4] \cdot 2H_2O$"*, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 1167-1175.

[4] Macíasa B., García I., Villa M. V., Borrás J., González-Álvarez M., Castiňeiras A., *"Oxidative DNA damage of mixed copper(II) complexes with sulfonamides and 1,10-phenanthroline: Crystal structure of [Cu(Nquinolin-8-yl-p-toluenesulfonamidate)2(1,10-phenanthroline)]."*, J. Inorg. Biochem. 96 (2003) 367-374.

[5] Otter C. A., Couchman S. M., Jeffery J.C., Mann K. L. V., Psillakis E., Ward M. D., *"Complexes of a new bidentate chelating pyridylkulfonamide ligand with copper(II), cobalt(II) and palladium(II): crystal structures and spectroscopic properties'*, Inorg. Chim. Acta 278 (1998) 178-184.

[6] Hirayama N., Taga J., Oshima S., Honjo T., *"Sulfonamide-type di-Schiff base ligands as chelate extraction reagents for divalent metal cations"*, Analytica Chimica Acta 466 (2002) 295–301.

[7] Bernal M., García-Vázquez J.A., Romero J., Gómez C., Durán M.L., Sousa A., Sousa-Pedrares A., Rose D.J., Maresca K.P., Zubieta J., *"Inorg. Chim."* Acta 295 (1999) 39.

[8] García-Deibe A.M., Matalobos J.S., Fondo M., Vázquez M., Bermejo M.R., *"Inorg. Chim."*, Acta 357 (2004) 2561.

[9] Li S-N., Zhai Q.-G., Hu. M.-C., Jiang Y.-C. *"Synthesis, crystal structures and characterization of three novel complexes with N-[2-(2-hydroxybenzylideneamino)ethyl]-4-methyl-benzene-sulfonamide as ligand"*, Inor. Chim. Acta 362 (2009) 2217–2221

[10] Tabatabaee M., Anari-Abbasnejad M., Nozari N., Sadegheian S., Ghasemzadeh M., *"4-Methyl-N'-[(E)-4-methylbenzylidene]-benzenesulfonohydrazide."*, Acta Crystallogr. E63 (2007) o2099-o2100.

[11] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Hesami L., Neumuller B., *"4-Methyl-N-[(E)-4-methyl-1-(4-methylphenylsulfonyl)-1,2-dihydropyridin-2-ylidene], Benzenesulfonamide"*. Acta Crystallogr. E66 (2010) o1891.

[12] Tabatabaee M., Hesami L., Ghassemzadeh M., Rothenberger A., *"Crystal structure of (2Z)-N,3-ditosylthiazol-2(3H)-imine, C17H16N2O4S3"*, Z. Kristallogr. NCS 226 (2011) 273-274

[13] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Zarabi B., Neumüller B., *"Z. Naturforsch."*, 61b (2006) 1421-1425

[14] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Zarabi B., Heravi M. M., Anary-Abbasinejad M., Neumüller B., *"Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem."*, 182 (2007) 677-686.

[15] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Dehghan A. R., Khavasi H. R., Heravi M. M., *"Acta Cryst."*, E63 (2007) o42-o43.

[16] Tabatabaee M., Heravi M., Sharif M.A., Esfandiyari F., *"Fast and Efficient Method for Imination of N-Aminorhodanine Using Inorganic Solid Support under Microwave Irradiation and Classical Heating"*, E-J Chem. 8 (2011) 535-540.

[17] Org. Syn. Coll. 5 (1973) 1055- 1960.

[18] Sheldrick G.M., *"SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination"*; University of. Göttingen: Germany, 1997.

[19] Sheldrick G.M., *SHELXL97*. Program for crystal structure refinement. University of *Gottingen*, Germany (1997).

[20] Beloso I., Castro J., García-Vázquez J. A., Pérez-Lourido P., Romero J., Sousa A., *"Different Coordinative (N,N) and (N,O) Bidentate Behaviour*

"Flexidentate Behaviour of 2-Pyridylsulfonamides — Direct Electrochemical Synthesis and Spectroscopic and X-ray Characterisation of Neutral Copper(II) Complexes of N-(2-Pyridyl)sulfonamides". Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 635-645.

of N-2-Pyridyl-Sulfonamides. Electrochemical Synthesis and Characterization of Cadmium(II) Complexes.", Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 275-284.

[21] Beloso I., Borrás J., Castro J., García-Vázquez J. A., Pérez-Lourido P., Romero J., Sousa A.,